Über
p-Nitroso und p-amido-phenyl-α-naphtylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Hofmann
aus Offenbach a/M.

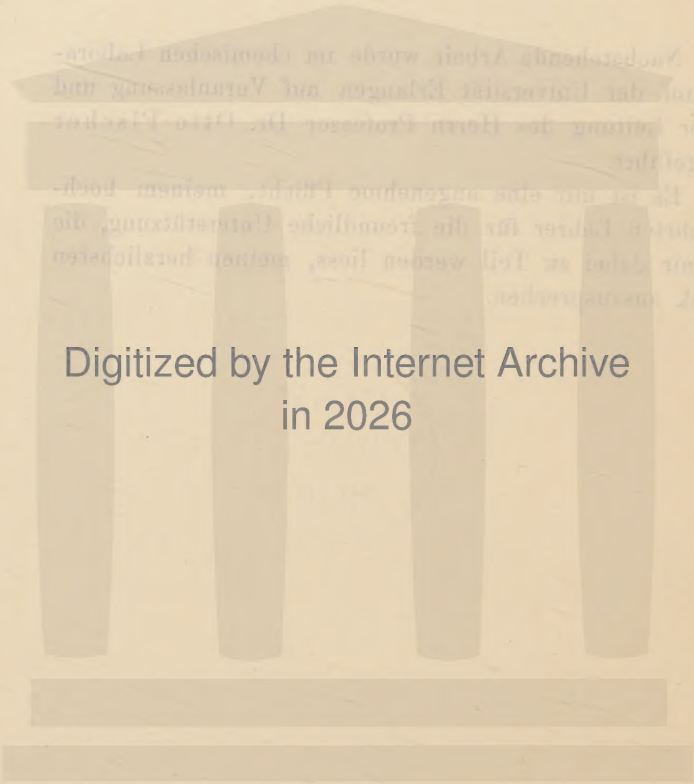
Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 1895.

Erlangen.
Kgl. bayer. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1895.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung, die er mir dabei zu Teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0094

Einleitung.

Die sekundären aromatischen Basen reagieren mit salpetriger Säure unter Bildung von Nitrosaminen, indem an Stelle des Imidwasserstoffs die einwertige Nitrosogruppe NO in das Molekül des Amins eintritt:

$$C_6H_5—NH—R + NO.OH = C_6H_5.N.NO—R + H_2O.$$

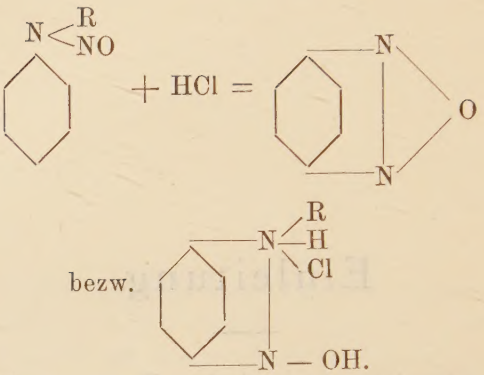
Die Nitrosamine haben besonders dadurch an Bedeutung gewonnen, dass sie unter dem Einfluss alkoholischer Salzsäure eine interessante molekulare Umlagerung erleiden, die es gestattet, auf kurzem und bequemen Wege zu den Paranitrosobasen zu gelangen — zu Basen, die in der Farbentechnik eine wichtige Rolle spielen, insofern einige von ihnen mit Anilin sich direkt zu blauen Farbstoffen der Indulinreihe vereinigen.

Wie O. Fischer und E. Hepp[1]) gezeigt haben, wird durch alkoholische Salzsäure eine Wanderung der Nitrosogruppe vom Stickstoff in den aromatischen Kern hervorgerufen, wobei dieselbe stets in Parastellung zum Stickstoff tritt, falls dieser Ort nicht durch einen anderen Substituenten bereits besetzt ist.

Der Verlauf der Reaktion kann in folgender Weise formuliert werden:

---

[1]) O. Fischer und E. Hepp. Ber. XIX. 2991, Ber. XX. 1247.



Nach dieser Methode sind von den Schülern Otto Fischers eine grosse Anzahl von Paranitrosobasen dargestellt und beschrieben worden. Auch die nachstehende Arbeit bildet einen Beitrag zur Kenntnis der Nitrosobasen und zwar beschäftigt sich dieselbe speciell mit dem p-Nitrosophenyl-α-naphtylamin und seinem Reduktionsprodukt, dem p-Amidophenyl-α-naphtylamin.

Das p-Nitrosophenyl-α-naphtylamin wurde durch Umlagerung des Phenyl-α-nitrosamins mit alkoholischer Salzsäure gewonnen. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid konnte dasselbe in bekannter Weise in eine Acetylverbindung übergeführt werden.

Ferner wurde diese Base auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure untersucht. Man hätte erwarten sollen, dass hierbei ein Nitrosamin oder eine Diazoverbindung entstehen würde, wie solche von Ikuta[1]) aus dem p-Nitrosodiphenylamin und salpetriger Säure dargestellt wurde:

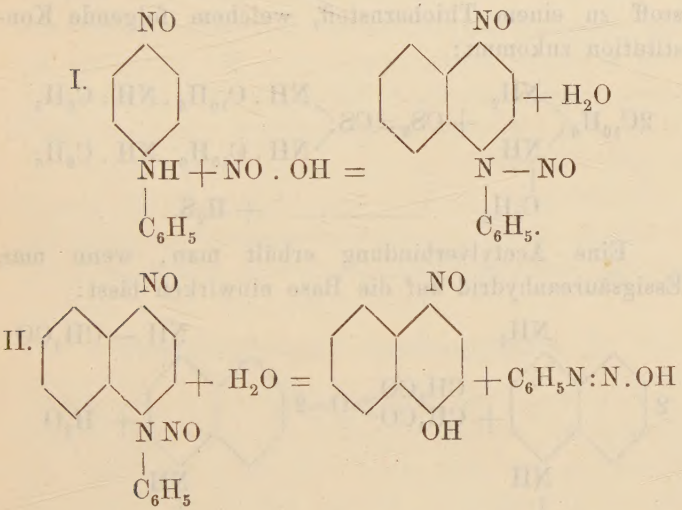
I. $C_{10}H_6\begin{cases}NH-C_6H_5\\ |>O\\ N\end{cases} + HNO_2 = C_{10}H_6\begin{cases}N(NO)-C_6H_5\\ |>O\\ N\end{cases} + H_2O$

II. $C_6H_5 . NH - C_{10}H_6 . NO + H_2SO_4 + 3HNO_2$
$= C_6H_5NH . C_{10}H_6 . N:N . HSO_4 + 2HNO_3 + H_2O.$

[1]) Ikuta, Annalen 243, 299.

Die Reaktion verlief jedoch in anderer Weise. Es konnte weder ein Nitrosamin noch eine Diazoverbindung isoliert werden, sondern ein Körper, der in gelben Nädelchen krystallisiert und durch seinen Schmelzpunkt, sowie durch die Analyse mit dem α-Nitroso-α-naphtol identifiziert werden konnte.

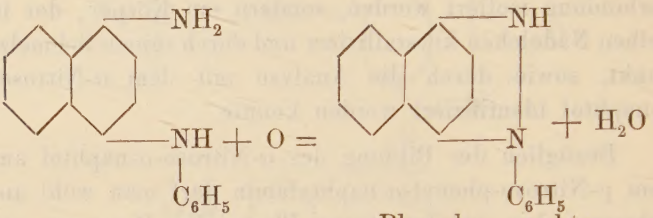
Bezüglich der Bildung des α-Nitroso-α-naphtol aus dem p-Nitroso-phenyl-α-naphtylamin darf man wohl annehmen, dass in der ersten Phase des Prozesses ein Nitrosamin entsteht, welches, indem es die Elemente des Wassers aufnimmt, sich in α-Nitroso-α-naphtol und in Diazobenzol spaltet. Nach dieser Auffassungsweise kann der Verlauf der Reaktion durch folgendes Formelbild ausgedrückt werden:



Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig wurde die Nitrosobase in das p-Amido-phenyl-α-naphtylamin übergeführt, von welchem einige Derivate dargestellt wurden.

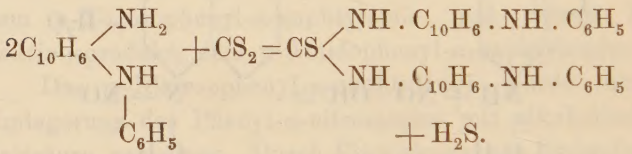
Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd gibt die Base zwei Wasserstoffatome ab und geht in eine Ver-

bindung über, die sich vom α-Naphtochinondiimid ableitet:

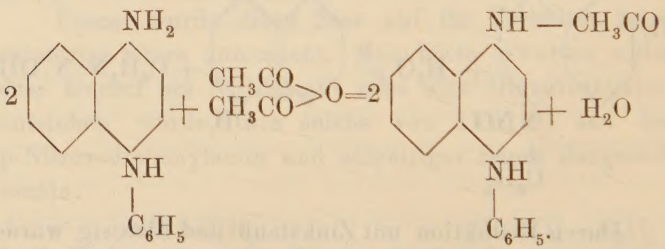


Phenyl-α-naphtochinondiimid.

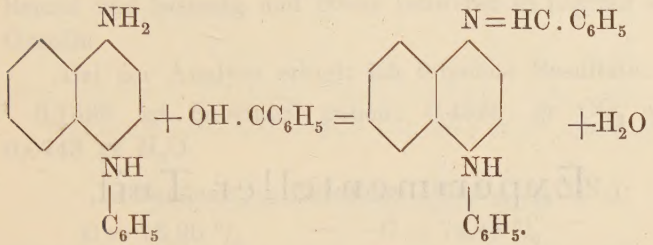
In analoger Weise, wie das Thiocarbanilid aus Anilin und Schwefelkohlenstoff entsteht, vereinigt sich auch Schwefelkohlenstoff mit zwei Molekülen p-Amidophenyl-α-naphtylamin unter Austritt von Schwefelwasserstoff zu einem Thioharnstoff, welchem folgende Konstitution zukommt:



Eine Acetylverbindung erhält man, wenn man Essigsäureanhydrid auf die Base einwirken lässt:



So entstand Benzyliden-p-Amido-phenyl-α-naphtylamin aus Benzaldehyd und der Amidobase:



Das o-Oxybenzyliden-p-Amido-phenyl-α-naphtylamin erhält man aus der Base und Salicylaldehyd und analoge Körper aus m- und p-Nitrobenzaldehyd.

Experimenteller Teil.

I. p-Nitroso-phenyl-α-naphtylamin.

Um zu dieser Base zu gelangen, wurde von Phenyl-α-naphtylamin[1]) ausgegangen.

Dasselbe wurde durch Natriumnitrit in die Nitrosobase umgewandelt, und letztere durch alkoholische Salzsäure in das p-Produkt umgelagert. Mit Ammoniak behandelt, erhält man das p-Nitroso-phenyl-a-naphtylamin, welches aus Holzgeist umkrystallisiert wurde und dann bei 150° schmilzt.

Interessant ist es, dass das p-Nitroso-phenyl-α-naphtylamin sich in verdünnter Natronlauge nicht löst, während p-Nitroso-diphenylamin darin löslich ist.

II. p-Nitroso-phenyl-α-naphtylacetylamin.

Löst man die Nitrosoverbindung in Essigsäureanhydrid auf, erwärmt eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade und lässt einige Zeit stehen, so bildet sich eine Acetylverbindung, welche sich durch Wasser als eine braungelbe Masse abscheiden lässt.

Filtriert man und krystallisiert man den Rückstand aus Methylalkohol um, so erhält man stark glänzende rötlichgelbe Blättchen, welche bei 81° schmelzen.

---

[1]) Ber. XX. S. 1247, sowie Lieb. Annalen B. 243 S. 305.

Das p-Nitroso-phenyl-α-naphtylacetylamin löst sich sehr leicht in Äther, fast ebenso leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig und etwas schwerer in Ligroïn und Gasolin.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

0,1596 gr Substanz gaben: 0,4328 gr CO_2 und 0,0748 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet (für $C_{18}H_{14}O_2N_2$):
C = 73,96 %	C = 74,48 %
H = 5,21 %.	H = 4,83 %.

III. Spaltungsprodukt des salzsauren p-Nitroso-phenyl-α-naphtylamins mit Natriumnitrit.

Ein Teil salzsaures p-Nitroso-phenyl-α-naphtylamin wurde in 100 Teilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst. Damit die Substanz vollständig in Lösung ging, wurde etwas Alkohol zugesetzt. Hierzu wurden 1,4 Teile Natriumnitrit, welches in möglichst wenig Wasser aufgenommen war, langsam unter Eiskühlung und heftigem Schütteln hinzufliessen lassen. Es fiel ein gelber Körper aus, der, nachdem man noch etwas geschüttelt hatte, abgesaugt wurde.

Aus viel heissem Wasser umkrystallisiert erhält man hellgelbe Nädelchen, welche nicht schmelzen, sondern sich bei 175—185° zersetzen, und die leicht in Alkohol löslich sind, also deren Eigenschaften mit denjenigen des α-Nitroso-α-naphtol vollkommen identisch sind. Den vollkommenen Beweis, dass das Spaltungsprodukt α-Nitroso-α-naphtol ist, liefert die Analyse, welche folgende Resultate ergab:

0,1879 gr Substanz gaben: 0,4768 gr CO_2 und 0,069 gr H_2O.

0,1709 gr Substanz gaben bei $17^1/_2$° und 740 mm Barometerstand 12,3 ccm N.

Gefunden:	Berechnet (für $C_{10}NO_2H_7$):
C = 69,21 %	C = 69,36 %
H = 4,08 %	H = 4,05 %
N = 8,11 %.	N = 8,09 %.

Bei oben beschriebener Reaktion entsteht kein Nitrosamin, weil sich die Nitrosobase sofort spaltet.

IV. p-Amido-phenyl-α-naphtylamin.

Das salzsaure p-Nitroso-phenyl-α-naphtylamin wurde mit $SnCl_2$ und HCl sowie mit konzentrierter Schwefelamoniumlösung reduziert, wie es in Liebigs Annalen der Chemie von Wacker[1]) angegeben ist. Bei beiden Methoden erhielt ich schlechte Ausbeuten und erzielte ich bessere Resultate bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub.

Es wurden kleine Portionen von 3 gr mit 30 gr Eisessig übergossen. Diese Mischung wurde in einen Kolben, der ebenfalls 30 gr Eisessig enthielt, langsam eingetragen und Zinkstaub zugegeben. So lange wurde geschüttelt, bis die Lösung entfärbt war. Nun wurde vom Zinkstaub abfiltriert, mit Wasser verdünnt und überschüssige Natronlauge zugegeben. In Benzol wurde die Base aufgenommen. Diese blau fluorescierende Lösung wurde mit Ätzkali getrocknet, dann eingedampft, und es krystallisieren aus der eingeengten Lösung fast weisse silberglänzende Blättchen aus, welche bei 148° schmelzen.

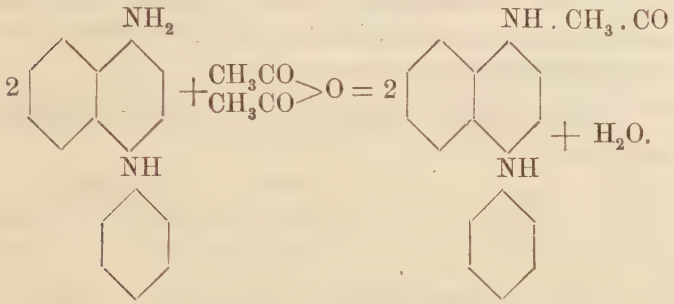
a) p-Amido-phenyl-α-naphtylacetylamin.

Es wurde p-Amido-phenyl-α-naphtylamin in Benzol aufgelöst und überschüssiges Essigsäureanhydrid zugegeben. Aus dieser Mischung fielen nach ca. 12 Stunden glänzend weisse Blättchen aus.

---

[1]) Band 243, S. 306.

Aus folgender Gleichung ist der Vorgang bei dieser Reaktion ersichtlich:



Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1586 gr Substanz gaben 0,4543 gr CO_2 und 0,0883 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet (für $C_{18}H_{16}N_2O$):
C = 78,13 %	C = 78,3 %
H = 6,18 %.	H = 5,8 %.

Das p-Amido-phenyl-α-naphtylacetylamin ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, etwas weniger leicht in Äther und Benzol und ist fast unlöslich in Ligroïn und Gasolin. Bei diesen fünf Lösungen bemerkt man eine blaue Fluorescenz, welche man nicht beobachten kann, wenn man die Acetylverbindung in Eisessig, worin sie sehr leicht löslich ist, auflöst.

b) Aldehyd-Kondensationen der p-Amido-phenyl-α-naphtylamins.

Wie alle primären aromatische Basen vereinigt sich das Amido-phenyl-α-naphtylamin unter Wasseraustritt leicht mit Aldehyden.

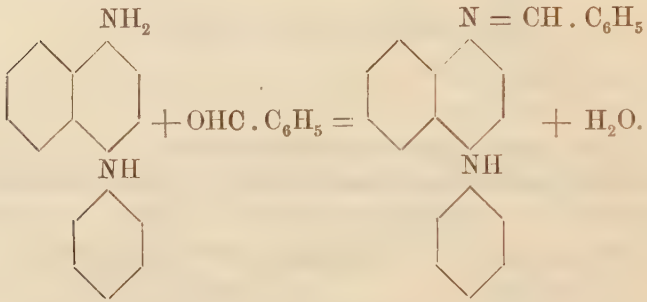
Ich lasse hier einige dieser Verbindungen folgen:

1) Benzyliden-p-Amido-phenyl-α-naphtylamin.

Beim Vermischen gleicher Moleküle von Benzaldehyd und der Amidoverbindung, und halbstündigem Er-

hitzen auf dem Wasserbade, erhält man einen Krystallbrei, der in absolutem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten der konzentrierten Lösung scheidet sich die Benzylidenverbindung in schönen grünlichgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 109° ab.

Diese Reaktion vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:



Folgende Resultate erhielt ich bei der Analyse:

0,1625 gr Substanz gaben 0,5095 gr CO_2 und 0,0834 gr H_2O.

0,1569 gr Substanz gaben 12,0 ccm N bei 18° und 738 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für ($C_{23}H_{18}N_2$):
C = 85,51 %	C = 85,71 %
H = 5,7 %	H = 5,59 %
N = 8,57 %.	N = 8,69 %.

Das Benzyliden-p-Amido-phenyl-α-naphtylamin löst sich in Äther und Benzol sehr leicht, in Alkohol, Ligroïn und Gasolin weniger leicht. Diese Lösungen sind gelb gefärbt. In Eisessig löst sich die Benzylidenverbindung mit braunroter Farbe.

2) o-Oxybenzyliden-p-amido-phenyl-α-naphtylamin.

Gleiche Moleküle Salicylaldehyd und p-Amidophenyl-α-naphtylamin wurden mit wenig absolutem Alkohol übergossen. Auf dem Wasserbade wurde diese Lösung eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt.

Beim Erkalten hatte sich ein roter, in langen Nadeln schön krystallisierender Körper, vom Schmelzpunkt 135° ausgeschieden.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Werte:

0,2049 gr Substanz gaben 15,3 ccm N bei 22° und 745 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet (für $C_{23}H_{18}ON_2$):
N = 8,29 %.	N = 8,28 %.

Die Oxybenzylidenverbindung löst sich mit rein gelber Farbe leicht in Alkohol, Äther, Benzol, schwerer in Ligroïn und Gasolin. In Eisessig ist sie leicht löslich und ist die Lösung rot gefärbt.

3) m-Nitrobenzyliden-p-amido-phenyl-α-naphtylamin.

Die Metanitrobenzylidenverbindung wird in derselben Weise wie die o-Oxybenzylidenverbindung aus m-Nitrobenzaldehyd und der Amidobase gewonnen. Die alkoholische Lösung lässt man am Rückflusskühler eine Stunde länger kochen als bei dem o-Oxybenzyliden-p-Amido-phenyl-α-naphtylamin.

Man erhält einen roten Körper, der in Blättchen krystallisiert und bei 169° schmilzt.

Der Körper löst sich in Alkohol, Äther und Benzol ziemlich leicht, schwer in Ligroïn nnd Gasolin.

Bei der Stickstoffbestimmung erhielt ich folgende Resultate:

0,1501 gr Substanz gaben 15,2 ccm N bei 18° und 738 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet (für $C_{23}H_{17}O_2N_3$):
N = 11,35 %.	N = 11,4 %.

4) Nitrobenzyliden-p-amido-phenyl-α-naphtyl-amin.

Auch diese Substanz wird in derselben Weise aus p-Nitrobenzaldehyd und der Amidobase gewonnen. Nach zweistündigem Kochen am Rückflusskühler scheiden sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung dunkel gefärbte, fast schwarze Nädelchen aus, die bei 168° schmelzen.

Das Resultat der Stickstoffbestimmung ist folgendes:

0,1702 gr Substanz gaben 17,4 ccm N bei 21° und 743 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet (für $C_{23}H_{17}O_2N_3$):
N = 11,37 %.	N = 11,4 %.

Das p-Nitrobenzyliden-p-Amido-phenyl-α-naphtyl-amin ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroïn und Gasolin. Die Lösungen sind alle braunrot gefärbt.

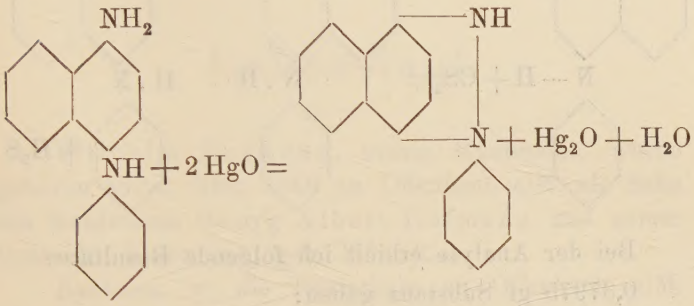
c) **Oxydationsprodukt des p-Amido-phenyl-α-naphtylamins.**

Zu der ziemlich verdünnten Lösung der Amidobase in Benzol wurde überschüssiges gelbes Quecksilberoxyd zugegeben.

Nachdem man einige Minuten kräftig geschüttelt hatte, wurde die Mischung zwölf Stunden stehen gelassen und dann filtriert. Das Filtrat wurde eingeengt und hatten sich beim Erkalten gelbrote glänzende Krystalle ausgeschieden, welche bei 128—129° schmelzen.

Die Amidobase wurde in ein Oxydationsprodukt übergeführt, welches zwei Wasserstoffatome weniger enthält, also in das Phenyl-α-naphtochinondiimid.

Aus folgender Gleichung ist der Vorgang bei dieser Reaktion ersichtlich:



In Äther, Alkohol und Benzol ist das Oxydationsprodukt leicht in Ligroïn und Gasolin schwer löslich. In Eisessig löst es sich leicht mit dunkelroter Farbe. Folgende Resultate erhielt ich bei der Analyse:

0,1549 gr Substanz gaben:
0,46835 gr CO_2 und 0,077 gr H_2O.

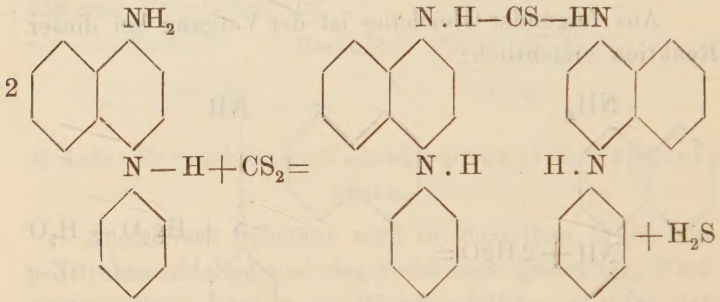
Gefunden:	Berechnet (für $C_{16}H_{12}N_2$):
C = 82,46 %	C = 82,75 %
H = 5,52 %.	H = 5,42 %.

d) Diphenyl-diamido-α-dinaphtylsulfoharnstoff.

Ein Teil Amidobase wurde in absolutem Alkohol gelöst, ein Teil Schwefelkohlenstoff zugegeben und 15—18 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler kochen lassen.

Es fiel ein weisser Körper aus, welcher aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. In Alkohol, Äther, Benzol, überhaupt in allen organischen Lösungsmitteln ist der Sulfoharnstoff sehr schwer löslich; in Ligroïn und Gasolin ist er vollständig unlöslich. Er schmilzt bei 196°.

Der Vorgang bei oben beschriebener Reaktion ist aus folgender Gleichung ersichtlich:



Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

0,37975 gr Substanz gaben:

0,1733 gr $BaS.O_4$.

0,0954 gr Substanz gaben:

0,2705 gr CO_2 und 0,048 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet (für $C_{33}H_{26}N_4S$):
S = 6,38 %	S = 6,27 %
C = 77,33 %	C = 77,64 %
H = 5,59 %.	H = 5,1 %.

Lebenslauf.

Wilhelm Hofmann, evang. Konfession, wurde geboren am 4. März 1866 zu Offenbach a/M. als Sohn des Kaufmanns Georg Albert Hofmann und seiner Gemahlin Karoline, geb. Mönch.

Nachdem er die Realschule zu Offenbach a/M. Ostern 1884 mit dem Zeugnis der Reife verlassen hatte, besuchte er bis Herbst 1885 die Technische Hochschule zu Darmstadt. Dann diente er vom 1. Oktober 1885 bis 1. Oktober 1886 beim Magdeburgischen Kürassier-Regiment Nr. 7 als Einjährig-Freiwilliger und wandte sich darauf nach Karlsruhe, wo er an der Technischen Hochschule bis Herbst 1889 eingeschrieben war.

Von dieser Zeit an war er an der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen immatrikuliert.